

熱力学 I (金川哲也) 重要数式のまとめ (5/10/2016)

[数式の分類]

本資料の多数の数式を見て、何を感じるか。どうすべきと思うだろうか。適切に分類せねば、無機質な数式を暗記するにとどまってしまう。もっといえば、たとえ、一つ一つを導いたとしても、整理されていなければ、導出方法の丸暗記になりかねない。それは、理解など意味せず、試験が終わって数週間もすれば消え去るだろう。

まず、数式の種類を3通りに分類しておこう：

- I. 定義 (definition): 要暗記. 定めるものであるから. しかしながら, 定義の背景やメリット (講義資料記載) を理解することで再現可能. たとえば, エンタルピーに関連して, pV に物理的意味を見出すことはできるし, U と pV の次元が等しいことの検算をとおして, 多少の記憶があやふやでも, 致命的な誤記は防げる. よく見ると, 実は, エンタルピーと熱容量しかない (枝葉の知識は除外).
- II. 法則 (law): 要暗記. 実験的あるいは経験的な事実なので, 証明不能 (例外もあるが). とはいえ, これも, 実は, 第一法則と **Boyle-Charles** の法則の2つしかないことは注目に値する. これは, 覚えることが少ないという楽観的意味ではなく, 熱力学が極めて少数の法則から構成されていることの主張に他ならない. もっといえば, 天下りに認めねばならない (暗記せねばならない) ものが, たったこれだけで, 理論体系を構築できているのである.
- III. 公式 (formula)^{†1}: 既に実感しているように, 全ては, 数行程度の計算で導出可能である. 頻用かつ覚えやすい公式は, 保険的意味で記憶しても, (少なくとも) 損にはならないだろう.

[記号と単位の一覧]

- p : 圧力 [Pa]
- T : (絶対) 温度 [K]
- V : 容積 [m^3]

- U : 内部エネルギー [J]
- H : エンタルピー [J]
- ρ : 密度 [kg/m^3]
- v : 比容積^{†2} [m^3/kg]
- u : 比内部エネルギー [J/kg]
- h : 比エンタルピー [J/kg]
- Q : 系への入熱 [J]
- W : 系がする仕事 [J]
- C_P : 定圧熱容量 [J/K]
- C_V : 定容熱容量 [J/K]
- c_P : 定圧比熱^{†3} [J/(kg · K)]
- c_V : 定容比熱 [J/(kg · K)]
- R : 質量ベース気体定数 [J/(kg · K)]
- R_0 : モルベース気体定数 [J/(mol · K)]
- κ : 比熱比 [-]
- m : 質量 [kg]
- n : モル数 (物質質量) [mol]
- M : 分子量 [g/mol]

多いと思うだろうが, 実は, これらで全てである. 事実, 熱力学 I の範囲では, 後半の講義で, 「エントロピー」を導入するだけであるし, 熱力学 II でも, 「自由エネルギー」と「化学ポテンシャル」程度しか定義しない. だからこそ, 現時点で総整理する価値がある. いいかえれば, 上記の記号を丸暗記しても意味はなくて, 記号間のつながりを理解することに意味がある.

[数式一覧]

全て微量で述べるが, 適宜, 積分計算によって有限量に変換してもよい. ただし, 積分計算を間違っている例が多いので (計算ミスではなく, 根本的に), 注意を要する.

^{†2} “単位質量あたりの容積”とよんでもよい. 密度の逆数.

^{†3} 比熱のことを, “単位質量あたりの熱容量”とよんでもよい.

^{†1} 進んでゆくと, 定理 (theorem) もあらわれるが, 公式と同位置に属する.

1. [法則] 熱力学第一法則:

$$dU = d'Q - d'W \quad (1)$$

熱力学 II の最後まで、これが全ての基本に位置づけられる。これを中心的道具に据えるし、出発点はここにある。

2. [公式] 準静的過程の仕事:

$$d'W = p dV \quad (2)$$

覚える価値あり。(1)にこれを代入すると役立つ。なぜならば、非状態量は少ない方がよいからである。

3. [定義] エンタルピー:

$$H = U + pV \quad (3)$$

定義ゆえに覚えるしかないと思いがちだが、定義の由来 (§2.7) を知ること、定義を忘れたとしても、自ずと再現できるだろう。

4. [公式] 準静的過程の第一法則の2つの表現:

$$dU = d'Q - p dV \quad (4)$$

$$dH = d'Q + V dp \quad (5)$$

前者は定容過程、後者は定圧過程においてそれぞれ有用(理由を考えよ)。覚えようとすると、おそらくは、右辺の符号の記憶を混同することが予想される。覚えるまでもなく、数秒で導ける。

5. [定義] 理想気体の熱容量:

$$d'Q = C dT \quad (6)$$

バネ定数との対応から、定義の由来を述べた (§4)。

6. [公式] 理想気体の準静的過程の第一法則:

$$dH = C_P dT \quad (7)$$

$$dU = C_V dT \quad (8)$$

複数回要導出。暗記すべきではない。おそらく、定圧熱容量 C_P と定容熱容量 C_V を混同するからである。これらは、熱容量の定義ではなくて公式(結果)である(確かめよ)。

7. [法則] 理想気体の状態方程式:

$$pV = mRT \quad (9)$$

$$pv = RT \quad (10)$$

$$p = R\rho T \quad (11)$$

方程式と書いてはあるが、意味するところは、Boyle-Charles の“法則”である(確かめよ)。どれか一つを知っておれば、残り2つは自然と再現される (§3)。

8. [公式] 理想気体の定圧比熱 c_P と定容比熱 c_V (導いてみよ):

$$c_P = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}, \quad c_V = \frac{R}{\kappa - 1} \quad (12)$$

これも、決して比熱の定義ではなく結果(公式)である。比熱と熱容量の差異に注意を要するが、常に左辺と右辺の次元が等しいか否かに注意を払っている者には、困難はない。

9. [公式] 理想気体の質量ベース気体定数を求める式:

$$R = \frac{R_0}{M} \quad (13)$$

計算で頻用。右辺が整備されているからである。覚えなくとも、 $mR = nR_0$ および $M \equiv m/n$ から再現できるが、覚える価値はある。

10. [定義] 示量変数(大文字)の全ては、質量でわること、 “系の量ではなく、系の強さに依存する形” —比状態量(小文字)—に変換できる:

$$v \equiv \frac{V}{m}, \quad u \equiv \frac{U}{m}, \quad h \equiv \frac{H}{m}, \quad c \equiv \frac{C}{m} \quad (14)$$

単位質量あたりで考えることは、圧力 p と温度 T のように扱えるメリットがある。たとえば、(7)(8)に対応して、比熱と比状態量を用いて

$$dh = c_P dT \quad (15)$$

$$du = c_V dT \quad (16)$$

以下のような書き換えも可能:

$$dH = mc_P dT \quad (17)$$

表式は無数にあるので、それらを網羅的に把握するのではなく、質量 m の乗除のみに注意を払う。